

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Dario Tomašegović



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
KOLORIMETRIJSKIH KARAKTERISTIKA TERMOKROMNIH
BOJA NA BAZI LEUKOBOJILA

Mentor:

Prof.dr.sc. Nina Knešaurek

Student:

Dario Tomašegović

Zagreb, 2015

ZAHVALE

Velike zahvale upućujem mentorici dr.sc. Raheli Kulčar na stručnoj pomoći i uloženom trudu i vremenu tijekom izrade završnog rada. Također bih se želio zahvaliti doc.dr.sc. Sonji Jamnicki na stručnoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Pametni materijali	2
2.2. Kromogeni materijali	3
2.3. Termokromni materijali	3
2.4. Termokromne boje	4
2.4.1 Tekući kristali	5
2.4.2 Leukobojila	7
2.5. Tehnike tiska termokromnih boja	12
2.6. Mjerenje boja	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Izbor boje	14
3.2. Izbor tiskovne podloge (papira)	15
3.3. Tehnika tiska	16
3.4. Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika	18
3.5. Sustav zagrijavanja i hlađenja	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Rezultati mjerenja spektralnih refleksija termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije	22
5. ZAKLJUČCI	38
6. LITERATURA	39

SAŽETAK

U ovom završnom radu provedeno je ispitivanje na termokromnim bojama. Termokromne boje koje su se koristile su na bazi leukobojila. Po svojim svojstvima ove boje su reverzibilne, što znači da prilikom zagrijavanja prelaze iz jednog stanja obojenja u drugo te se hlađenjem vraćaju u svoje prvobitno, početno stanje. Eksperimentalnim ispitivanjem određivale su se kolorimetrijske karakteristike termokromnih boja. U svrhu ovog eksperimentalnog ispitivanja tri različite termokromne boje su otisnute na dvije različite tiskovne podloge. Za ispitivanje otisnutih uzoraka i određivanje njihovih kolorimetrijskih karakteristika koristio se spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+, te računalni program SpectraSuite. Kako bi se optičke karakteristike termokromnih boja mogle odrediti uzorci su zagrijavani i hlađeni uređajem koji je posebno dizajniran za mjerenje termokromnih boja. Prilikom zagrijavanja i hlađenja uzoraka koristio se termostatički circulator EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija. Nakon izvršenih mjerenja, dobiveni rezultati su obrađeni i interpretirani grafovima. Karakterističan graf kojim se najbolje opisuju karakteristike termokromnih boja te njihova promjena stanja su histereze. Termokromni sustav ima memoriju, tj. nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije trenutno postignutog stanja. Takav fenomen se naziva histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sistema sa histerezom. Ovo ispitivanje pokazalo je kako promjena stanja nije točna na definiranoj temperature aktivacije (T_A) kako je to navedeno od proizvođača. Do promjene dolazi na temperaturama približnoj temperaturi aktivacije (T_A), te se boja ne ponaša jednako na različitim tiskovnim podlogama. Pokazalo se da otisci otisnuti na nepremazanom papiru daju bolje kolorimetrijske karakteristike te precizniji povratak u početno stanje.

KLJUČNE RIJEČI:

Termokromne boje, kolorimetrijske karakteristike, spektrofotometar

1. UVOD

Cilj ovog završnog rada je ispitati tri različite termokromne boje na bazi leukobojila. Ispitivanje se provodilo na više uzoraka, točnije njih šest. Na dvije tiskovne podloge, premazani i nepremazani papir, otisnute su tri termokromne boje dvaju proizvođača. CHAMELEON® plava boja prelazi iz stanja obojanog u stanje obezbojenog, dok CTI zelena prelazi u žutu, a CTI burgundy prelazi u plavu boju. Kako se koristila po jedna boja za dva uzorka, na dvije tiskovne podloge mogla se napraviti usporedba iste boje na dva različita papira. Također, napravljena je i usporedba između dvije, odnosno tri boje na istoj tiskovnoj podlozi, odnosno papiru. Rezultati su pokazali kako se ista boja drugačije ponaša na dvije različite podloge te ima drugačija svojstva i kolorimetrijske karakteristike. Promjena u boji kod termokromnih boja nije nagla već je polagana i dolazi do uzastopne promjene u temperaturnom području oko temperature aktivacije (T_A).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pametni materijali

Industrija boje prešla je dalek put kroz povijest. Osim boja koje imaju zaštitnu i dekorativnu funkciju, danas postoje i boje sa „inteligentnim“ funkcionalnim aspektima. Pametni materijali (*Smart materials*) ili inteligentni sustavi aktiviraju se i reagiraju prema svojoj okolini.

Pametni materijali se mogu aktivirati i reagirati na svoju okolinu na predvidljiv način [1].

Danas takvi materijali imaju široko područje primjene. Fotokromni materijali se npr. koriste u lećama naočala koje se aktiviraju i postaju tamnije što je količina svjetla veća. Pametni materijali s ireverzibilnim termokromnim bojama mogu poslužiti kao dokaz da su se poštivali potrebni temperaturni uvjeti tijekom skladištenja i transporta proizvoda osjetljivih na toplinu, kao što su npr. farmaceutski proizvodi i smrznuta hrana [2].

Takvi materijali imaju jednu ili više karakteristika koje se lako mogu kontrolirano mijenjati vanjskim podražajima, kao što je na primjer: unutarnja napetost, temperatura, vlaga, pH, električno ili magnetsko polje, itd.

Neki od najvažnijih pametnih materijala su:

- Piezoelektrični: s promjenom mehaničke unutarnje napetosti. Ti materijali proizvode prostornu raspodjelu električnog naboja, koji rezultira električnim signalom (npr. piezoelektrični mikrofoni pretvaraju promjene u naponu, koje nastaju radi zvučnih valova, u električni signal).
- Materijali s memorijom za oblik (*shape memory materials*): ti materijali imaju sposobnost zapamtiti svoj prvobitni oblik i po deformaciji se zagrijavanjem vrate nazad u prvobitno stanje (primjena u medicini - navojne cijevi u arterijama koje se proširuju povećanjem tjelesne temperature kako bi se omogućio povećani protok krvi) [5].
- Kromogeni materijali: materijali koji mijenjaju boju pod utjecajem vanjskih faktora (temperature, svjetlosti, napona).
- Magnetno-reološki: tekućine koje mijenjaju agregatno stanje pod utjecajem magnetskog polja (primjena – mogu se koristiti za izgradnju prigušivača koji suzbijaju vibracije. Mogu se montirati u zgrade i mostove za suzbijanje štetnog djelovanja kod jakih vjetrova i potresa) [1].

2.2. Kromogeni materijali

Kromizam je proces pri kojem dolazi do ireverzibilne ili reverzibilne promjene boje nekog spoja. Kromogeni materijali su vrlo učinkoviti, dajući mogućnost brze i precizne vizualne ocjene te ne zahtijevaju dodatnu opremu za kontrolu i provjeru. U većini slučajeva kromizam se temelji na promjeni elektronskog stanja u molekuli. Poznati su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali [1].

Kromogeni polimeri mijenjaju svoje vizualne optičke karakteristike kao odgovor na vanjske podražaje. Pojave pri kojoj dolazi do promjene boje nekog kemijskog spoja nazivamo po vanjskom podražaju koji uzrokuje promjenu. Specifični podražaji mogu biti klasificirani kao termokromni (temperatura), fotokromni (svjetlo), elektrokromni (električno polje), piezokromni (napon), onokromni (koncentracija iona) ili biokromni (biokemijska reakcija). Kromogene pojave omogućuju integraciju senzora i izvršnog uređaja ili bilo kakve informacije u sami materijal. Od svih kromogenih boja koje se pojavljuju na tržištu, najviše se upotrebljavaju i istražuju fotokromne i termokromne boje [3].

Tiskarske boje danas su prisutne kod mnogih različitih proizvoda, kao što je npr. ambalaža, komercijalni tisak, zaštita na dokumentima, keramika, staklo i tekstil. Uloga boje je često ključan faktor pri izboru nekog proizvoda. Kromogene tiskarske boje su zanimljive upravo s tog stajališta jer uslijed vanjskoj podražaja mijenjaju svoju boju te na taj način daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost [1].

2.3. Termokromni materijali

Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su upravo termokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature [2]. U laboratorijima su se počeli pojavljivati 60-tih godina 20. stoljeća te su bili bazirani na tekućim kristalima. Korištenje i zaštita termokromnih materijala bila je komplicirana, no kada je došlo do mikrokapsulacije termokromni materijali su se brzo počeli razvijati. Pojavile su se termokromne tiskarske boje, papiri i bojila. To je potaknulo zanimanje za termokromizam te su ubrzo bile otkrivene i druge skupine molekula koje imaju sposobnost obojenja. Među njima su bila najpopularnija leukoboijla [6].

Danas su termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Također sve popularniji postaju i indikatori na bocama

piva, vina, vode, koji upućuju na idealnu temperaturu za konzumiranje, zatim indikatori na dječjim bočicama koji imaju funkciju upozorenja, indikatori svježine na namirnicama koji su pokazatelji svježine proizvoda, a na ambalaži za lijekove su aplicirani indikatori koji pokazuju da li su proizvodi pravilno skladišteni kako bi se izbjegla uporaba pokvarenih i nefunkcionalnih lijekova [1].

Termokromizam se može pojaviti u različitim klasama polimera: termoplastima, duroplastima, gelovima, tiskarskim bojama, bojilima i svim tipovima premaza. Sam polimer s ugrađenim termokromnim aditivom može izazvati termokromni efekt. S fizikalnog stanovišta porijeklo termokromnog efekta može biti raznoliko, odnosno nastaje kao promjena u refleksiji, apsorpciji i /ili raspršenju svjetlosti s temperaturom [1].

2.4.Termokromne boje

Boje koje mijenjaju svoje stanje obojanosti pod utjecajem vanjskih podražaja, točnije pod utjecajem temperature i temperaturne promjene, zovu se termokromne boje. Takve boje su specifične te nisu toliko zastupljene u komercijalne svrhe. Najčešće se koriste za zaštitu dokumenata, promotivne svrhe, umjetnosti, te ono najvažnije, gdje dolaze najviše do izražaja i pokazuju svoj puni potencijal jest funkcionalnost.

Termokromne boje dijelimo na dvije vrste, a to su: termokromne boje na bazi tekućih kristala, te termokromne boje na bazi leukobojila. Boje na bazi tekućih kristala mijenjaju svoju obojenost kroz cijeli vidljivi spektar, dok termokromne boje na bazi leukobojila mijenjaju obojenje iz obojenog u obojeno, i obratno ili promjena iz jedne boje u drugu boju. Termokromne boje također mogu biti:

- reverzibilne – boja se nakon promjene temperature ima mogućnost vratiti u prvobitno stanje, tj. obojenje
- ireverzibilne – kada dođe do promjene obojenja, boja ima nemogućnost vratiti se u početno stanje, odnosno u boju koja je bila prije samog procesa promjene temperature. Ireverzibilne boje mogu u početku biti neobojene ili obojene, a kada ih izložimo visokim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Kada prijeđu u drugo stanje, pri hlađenju se više ne mogu vratiti u početno stanje. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicinske svrhe kao indikator da je proizvod bio pravilno steriliziran te kao indikator svježine na ambalaži namirnica koje imaju kratki vijek trajanja [1]. Temperatura o kojoj se ovdje govori jest temperatura pri kojoj dolazi do

pobudjenja, odnosno promjene obojenosti termokromne boje. Takva temperatura koja je potrebna za izazivanje promjene nazivamo aktivacijskom temperaturom. Ona može biti različita od boje do boje, ovisno o pigmentu, proizvođaču i slično.

Termokromne boje prepoznate su 70-tih godina kada su se počele intenzivno koristiti u komercijalne svrhe [2]. Mogu se aplicirati na gotovo sve podloge (papir, tekstil, drvo, metal, staklo i slično) koristeći tehnike tiska kao što su fleksografski tisak, duboki tisak, ofsetni tisak i sitotisak. Dostupnost boja na tržištu i njihova mogućnost prijanjanja na različite podloge omogućile su eksperimentiranja na području dizajna [4].

2.4.1 Tekući kristali

Termokromne boje na bazi tekućih kristala su vrlo specifične. Promjenom temperature takve boje mijenjaju svoje obojenje kroz cijeli vidljivi spektar boja koje čovjek može vidjeti. Njihova je upotreba drastično manja u odnosu na leukobojila upravo zbog tih svojstava. Najčešće se koristi u specijalne svrhe, te kod mjerenja tjelesnih temperatura pri dizajnu ergonomskog namještaja [2]. Kako bi se postigao otisak ovakvih boja potrebni su standardizirani uvjeti i specijalna tehnologija. Otisak je sam po sebi vrlo osjetljiv, te nije otporan na vanjske uvijete kao termokromne boje od leukobojila. Najbolji efekt se postiže otiskivanjem na crne podloge. Pojam “tekući kristali” pomalo zvuči neobično budući da molekule “tekućine” općenito postoje u nasumičnoj konfiguraciji, dok “kristalna” struktura podrazumijeva uredan raspored molekula. Takva simetrična geometrija znači da su kristali krutine, a njihove molekule su u nemogućnosti gibanja. Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali budući da su tekući, njihove molekule su u mogućnosti da se međusobno izvijaju i kreću. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije, pojavljuju se promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju.

Termokromni efekt, omogućen od strane određenih tipova tekućih kristala, poprilično se razlikuje od leukobojila, jer tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mijenjanje spektra boja u određenom temperaturnom rasponu. Širina pojasa (*bandwidth*) je temperaturni raspon u kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Taj se raspon u literaturi još spominje i kao raspon igre boja (*colour play interval*), širina pojasa boja, aktivacijska širina pojasa ili optički aktivacijski raspon [1]. Dok termokromni tekući kristali s porastom temperature, prolaze kroz svoju širinu pojasa reflektiraju vidljivo svjetlo od dužih valnih duljina (crveno) do kraćih (plavo), sve dok se ne dosegne njihova temperaturna točka prekida.

Temperaturna točka prekida (*clearing point*) je temperatura na kojoj termokromni tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru. Ta se točka često naziva i temperaturom plave točke, krajnjom plavom temperaturom, gornji temperaturni limit ili kritična temperatura. Iznad temperaturne točke prekida, termokromni tekući kristali ponovno postaju transparentni [1].

S teoretske perspektive, širina pojasa je temperaturni raspon između temperatura početne crvene točke i točke prekida, odnosno temperature plave točke, jer je to područje na kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Međutim širina pojasa je definirana i od strane proizvođača termokromnih boja kao temperaturni raspon između početne crvene i početne plave temperature termokromnih tekućih kristala [1].

Trenutno su komercijalno dostupna dva tipa termokromnih tekućih kristala s obzirom na njihovu širinu pojasa, uskopojasni i širokopojasni. Uskopojasni termokromni tekući kristali najčešće imaju raspon širine pojasa, odnosno temperaturni raspon u kojem aktivno reflektiraju vidljivo svijetlo, od 0.5°C do 4°C, dok širokopojasni najčešće imaju raspon širine pojasa od 5°C do 30°C. Danas postoje termokromni tekući kristali s početnim temperaturama u temperaturnom području od -30°C do 100°C [1].



Slika 1. Tekući kristali se koriste kao indikatori topline kada je potrebno precizno odrediti temperaturu proizvoda kao što je meso i mesni proizvodi te lako kvarljiva hrana. Na indikatoru se na crnoj podlozi pokaže broj 4 što znači da je temperatura previsoka (viša od 4°C) te da se sastav unutar pakiranja može pokvariti ili je već pokvaren.



Slika 2. Upotreba tekućih kristala kod izrade ergonomsko oblikovanog namještaja

2.4.2 Leukobojila

Termokromne boje na bazi leuko bojila imaju puno značajniju primjenu od boja na bazi tekućih kristala. Velik izbor boja i pigmenata pruža raznovrsne mogućnosti upotrebe.

Reverzibilni termokromni organski materijali uglavnom se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaa i otapala. Kako bi se postigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima te su ukapsulirani kako bi se sustav zaštitio od kasnije primjene. Koloranti koji se najčešće koriste pripadaju grupi spirolaktona kao što su ftalidi ili fluorani. Djelovanjem slabe kiseline razvijaa dolazi do otvaranja prstena bezbojnog laktona te se dobiva obojena forma. Kao razvijaa najčešće se koristi Bisphenol A, a kao organsko otapalo koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi [1].

Dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijaa, te između otapala i razvijaa dovode do reverzibilne promjene termokromne boje. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama, na kojima se otapalo nalazi u krutom stanju, tvoreći obojenje sa bojilo – razvijaa kompleksom. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojilo – razvijaa, uzrokujući dominaciju interakcije otapalo – razvijaa što sustav pretvara u bezbojno stanje. Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijaa i bojilo se ponovno spoje te se boja vrati u prvobitno stanje. Leukobojo-razvijaa-otapalo kompleks daleko je najvažniji sustav za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Temperaturu na kojoj se događa proces obojenja/obezbojenja kontrolira temperatura na kojoj se otapa otapalo. U literaturi postoji nekoliko pojmova koji definiraju ovu temperaturu, neki od njih su temperatura izmjene (*switching*), dekolorizacija (*decolourisation*) ili temperatura aktivacije (*activation temperature*) [1].

Trokomponentni organski termokromni kompozit (leukobojo-razvijaa-otapalo) mora biti

optimiziran kako bi se osigurao visoki kontrast boje između dva stanja (obojenog i obezbojenog), prihvatljiva stabilnost boje u oba ekvilibrijska stanja i brzi odziv na temperaturu [1].

Raspon u mogućnosti aplikacija takvih termokromnih materijala izrazio se povećao postupkom mikrokapsulacije kako bi se sistem zaštitio od neželjenih reakcija s okolinom. Svaka mikrokapsula, odnosno leukobojilo, sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje obojenja. Proces mikrokapsulacije daje okrugle mikrokapsule. Mikrokapsule moraju biti otporne na standardno miješanje i proces primjene [1].

Termokromne tiskarske boje mješavina su termokromnih pigmenata i veziva. Svaka komponenta boje predstavlja odvojenu fazu i pretpostavlja se da međusobno ne utječu jedna na drugu. Mikrokapsule nisu inertne i netopive kao konvencionalni pigmenti, a raspršenje svjetla je zanemarivo malo. Njihova veličina je od 3 – 5 μm , što je 10 puta veće od konvencionalnih pigmentnih čestica [1].

Procesom mikrokapsulacije najčešće se proizvodi melamin ovojnica oko termokromnog kompozitnog materijala koji sačinjava samu jezgru [1].

Reakcije obojenja i obezbojenja smatraju se reverzibilnima i vjeruje se da je proces ponovljiv nekoliko tisuća puta [1].

Termokromne boje na bazi leukobojila dostupne su s različitim aktivacijskim temperaturama, od -25°C do 65°C te se njihovo obojenje može podesiti na odgovarajuću boju pri zadanoj temperaturi [2]. Većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, na hladno ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), na temperaturu ljudskog tijela ($\sim 31^{\circ}\text{C}$) i na vruće ($\sim 43^{\circ}\text{C}$) [1]. Obično su leukobojila obojena ispod specifične, aktivacijske, temperature i postaju obezbojena ili transparentna iznad aktivacijske temperature [1].

Neka termokromne boje na bazi leukobojila prelaze iz jedne boje u drugu boju. To se postiže bojama koje su kombinacija leukobojila i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja [1]. Budući da leukobojila apsorbiraju svjetlo moraju biti otisnute na što svijetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj [1].

Nasuprot termokromnom efektu organskih kompozita, termokromizam anorganskih pigmenata, kao što su metalne soli i metalni oksidi, poznati su već odavno. Korištenje termokromizma na staklu odnosno prozorima moguće je zahvaljujući prevlakama metalnih oksida te gelova. Počeli su se koristiti 1995. godine te danas imaju važnu ulogu. Prozori oslojeni termokromnim gelom danas se najčešće koriste na poslovnim zgradama, iako se pojavljuju i na

privatnim objektima, ali rijede zbog svoje cijene. Takvim se prozorskim staklima utječe na reguliranje temperature u prostoriji, propuštanje količine svjetlosti, UV zračenja i regulacija potrošnje električne energije propuštanjem topline [4].

Neke od primjena bile su popularne na određeno vrijeme, kao što su termokromne majice koje su privukle velik interes 80-tih godina koji se održao do sredine 90-tih godina 20. stoljeća [3]. Još neke od primjena manjeg obujma bila je primjena termokromnih prometnih znakova u Turskoj na autocestama. Snježne pahulje na znakovima počele su mijenjati boju u plavo na temperaturi ispod 2°C te postale potpuno plave ispod -1°C kako bi upozorile vozače o skliskim uvjetima na cesti. Iako se takvi znakovi još i danas koriste, novi nisu postavljeni. Slični znakovi se koriste na primjer u Velikoj Britaniji, kod kojih se koriste sitne lampice umjesto termokromnih uređaja, koje su djelotvornije u privlačenju pažnje vozača. Ipak, postoje mnogi pokušaji za upotrebu termokromnih boja na prometnim znakovima, što će možda rezultirati novim proizvodima i primjenama u budućnosti [4].



Slika 3. Čajnik proizveden od strane Vessel Ideation-a. Tijelo čajnika je od bijelog emajla obloženog nehrđajućim čelikom tretiranog sa bojama osjetljivim na toplinu. Vrat je prekiven silikonom otpornim na visoke temperature. Čajnik je bijele boje. Na štednjaku nakon vrenja čajnik pokazuje novi izgled spreman za serviranje.



Slika 4. Prometni znak koji pokazuje rizik od zaleđivanja ceste na Turskim autocestama:
 „Plava boja pokazuje zaleđenje“ – snježna pahulja mijenja boju u plavo ispod -1°C pokazujući
 da se zaledila površina ceste



Slika 5. Termokromne zidne tapete dizajnirane od strane Shi Yuan. Cvjetni uzorak se
 pojavljuje samo onda kada se tapeta zagrijava topline iz radijatora.



Slika 6. Indikator za toplinu pokazuje zeleni krug sa ispisanim OK na desnom zacrnjenom krugu ako je proizvod na polici, u skladištu ili transportu čuvan na odgovarajućoj temperaturi. U suprotnom dolazi do obojenja lijevog zacrnjenog kruga.



Slika 7. Leuko bojila na etiketi piva mijenjaju svoje obojenje ovisno o temperaturi pića u boci. Proizvođač tvrdi da ako je etiketa bijele boje da je piće pretoplo te da ga je potrebno ohladiti na odgovarajuću temperaturu za konzumaciju. Etiketa poplavi kada je piće ohlađeno na odgovarajuću temperaturu.



Slika 8. Još jedan primjer upotrebe leuko bojila u ambalaži za piće. Limenka Coca Cole ako je ohlađena na idealnu temperaturu za konzumaciju promjeni boju te plave kockice u obliku leda postanu vidljive.

2.5. Tehnike tiska termokromnih boja

Termokromne boje s mikrokapsuliranim “pigmentom” danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom osim gotovih pripremljenih tiskarskih boja na izboru su i prah, odnosno pigmenti, ali i disperzije. Kao boje za plastične mase koriste se i one u obliku polimernih zrna. Pokritnost termokromnih boja je slabija u odnosu na konvencionalne boje pa su potrebni deblji nanosi boje kako bi se dobio bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila podloga. Najbolje rezultate najčešće daju sitotisak, duboki tisak, fleksotisak, dok najslabije rezultate daje ofsetni tisak [1]. Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska. Pripada indirektnim tehnikama tiska zbog toga što informacija sa tiskovnih formi nije u direktnom kontaktu sa tiskovnom podlogom. U procesu tiska bojilo se nanosi na tiskovnu formu pri čemu se ona zatim prenaša na ofsetni/gumeni cilindar te se zatim prenosi na tiskovnu podlogu. Slobodne površine na koje ne dolazi bojilo moraju biti hidrofilne i oleofobne što znači da na sebe privlače vodu, a odbijaju tiskarsku boju. Tiskovni elementi prenose informaciju te oni moraju biti hidrofobni i oleofilni, odnosno oni odbijaju vodu te na sebe privlače tiskarko bojilo. Razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina je jako mala (svega par mikrometara), gotovo se nalaze u istoj ravnini, stoga možemo reći da se tiskovni elementi i slobodne površine razlikuju po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima.

2.6. Mjerenje boja

Pri nastanku boje nekog objekta sudjeluju tri faktora – svjetlost, objekt i vizualni sustav. Za kvantitativno vrednovanje boje potrebno je definirati: standardni iluminant (standardnu vrstu izvora svjetlosti) s njenom spektralnom raspodjelom $S(\lambda)$, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta $R(\lambda)$, vizualni sustav sa spektralnom osjetljivosti oka na svjetlost različitih valnih dužina, koja je predstavljena standardnim promatračem ($x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$). Instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja prema CIE kolorimetrijskom sistemu definira se kao mjerenje boja. Instrumenti za mjerenje kromatske komponente boje uključuju: kolorimetre, spektrometre, spektrofotometre i spektroradiometre. Dobivene vrijednosti (tristimulusne vrijednosti, kromatične koordinate) se definiraju kao kolorimetrijske veličine. Svi instrumenti prema metodi mjerenja se mogu kvalificirati u grupu koja direktno mjeri tristimulusne vrijednosti ili u grupu uređaja koja preračunava te vrijednosti iz spektralnog mjerenja.

Spektrofotometar mjeri refleksiju ili transmisiju na području različitih valnih duljina. Intervali valne duljine najčešće su 10 nm. Ovi spektralni podaci mogu se pretvoriti u krivulje spektralne refleksije ili u CIELAB ili x, y vrijednosti. Spektrofotometrijske krivulje se mogu u velikoj mjeri promijeniti s geometrijskim rasporedom izvora svjetlosti unutar spektrofotometra.[1]

Ukupna razlika boja ili kolorimetrijska razlika (ΔE) predstavlja razliku između dvije boje u CIE sustavu. Definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja, referentnog i uspoređivanog [7].

Zadnja revidirana formula za razliku u boji je CIEDE2000, koja osim svjetline, zasićenja i tona, uključuje različitosti između zasićenja i tona, zbog poboljšanja prikazivanja boja u plavom dijelu spektra, kao i faktor povećanja vrijednosti a^* , koji utječe na poboljšanje sivih boja [8].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeno je ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika i stabilnost termokromnih boja na bazi leukobojila. Kako je cilj ovog rada ispitivanje termokromnih boja na bazi leukobojila na različitim podlogama, za ispitivanje njihove stabilnosti i kolorimetrijskih karakteristika koristile su se dvije vrste papira te tri različite termokromne boje. Boje se razlikuju kako po obojenju, tako i po temperaturi aktivacije (T_A) i proizvođaču.

3.1. Izbor boje

Jedna od tiskarskih boja koja se otiskivala na odabrane tiskovne podloge bila je offsetna termokromna boja namijenjena tisku na arke, proizvođača CHAMELEON®. Odabrana termokromna boja je boja na uljnoj bazi s leuko bojilima kao nositeljima obojenja. Ovu boju karakterizira reverzibilna promjena obojenja, pri čemu se otisak nalazi u potpuno obojenom stanju (plava boja) 3°C ispod aktivacijske temperature, a iznad temperature aktivacije prelazi u obezbojeno stanje. Aktivacijska temperature korištene boje iznosila je 27°C.

CTI termokromne offsetne boje su obojane ispod određene temperature te prelaze u drugu boju zagrijavanjem. Promjena boje je reverzibilna odnosno hlađenjem se boja vraća u originalno obojenje. CTI offsetne boje su idealne za zaštitu dokumenata, promotivne svrhe, temperaturne indikatore, igre, novosti i slično. CTI boje bi se trebale čuvati na hladnim, suhim mjestima bez prisutstva UV svjetla, odnosno u mraku. Boje su veoma stabilne kada su skladištene bez prisustva topline, odnosno na temperaturi nižoj od 26,6°C.

Zelena boja ima temperaturu aktivacije na 45°C te zagrijavanjem prelazi u žutu boju. Crvena burgundy prelazi u plavu boju pri temperaturi aktivacije od 63°C.

Tablica 1. Osnovne karakteristike boja

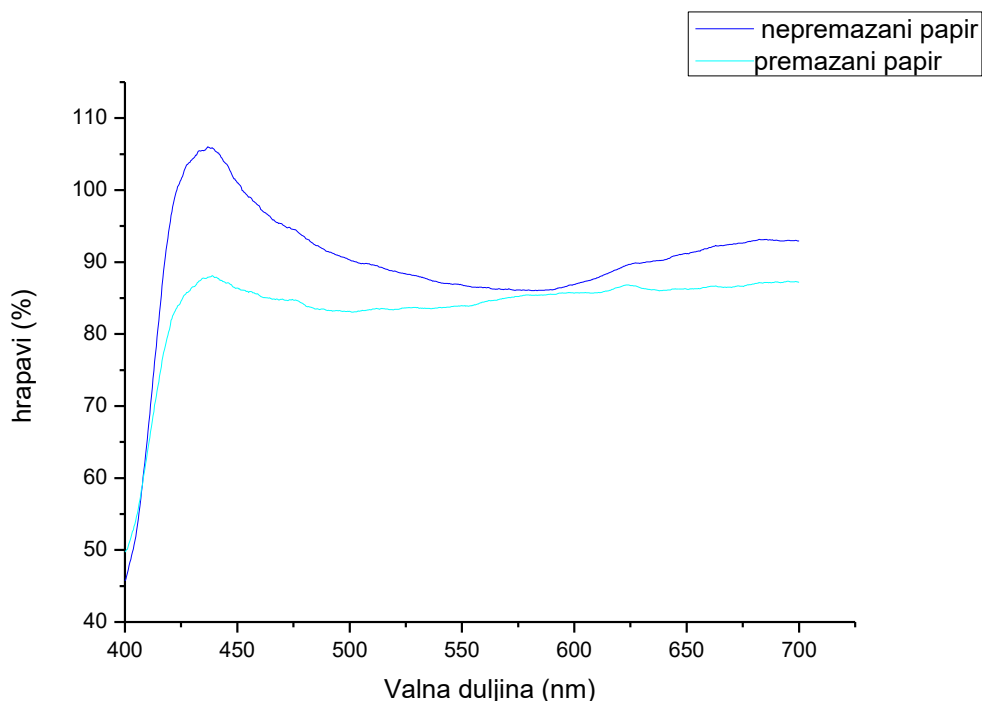
Proizvođač	Boja (ispod – iznad T_A)	Temperatura aktivacije (T_A)
CHAMELEON®	plava - obezbojeno	27°C
CTI	zelena - žuta	45°C
CTI	crvena burgundy - plava	63°C

3.2. Izbor tiskovne podloge (papira)

Korištene su dvije vrste papira te su sve tri boje otisnute na oba papira. Papiri koji su se koristili bili su sjajni premazani i nepremazani papir. U tablici 2. prikazane su osnovne karakteristike odabranih tiskovnih podloga (gramatura, debljina i specifični volumen).

Tablica 2. Osnovne karakteristike tiskovnih podloga

Vrsta tiskovne podloge	Gramatura (g/m ²)	Debljina (mm)	Specifični volumen (cm ³ /g)
Sjajni premazani papir	115	0,087	0,44
Nepremazani papir	140	0,159	1,14

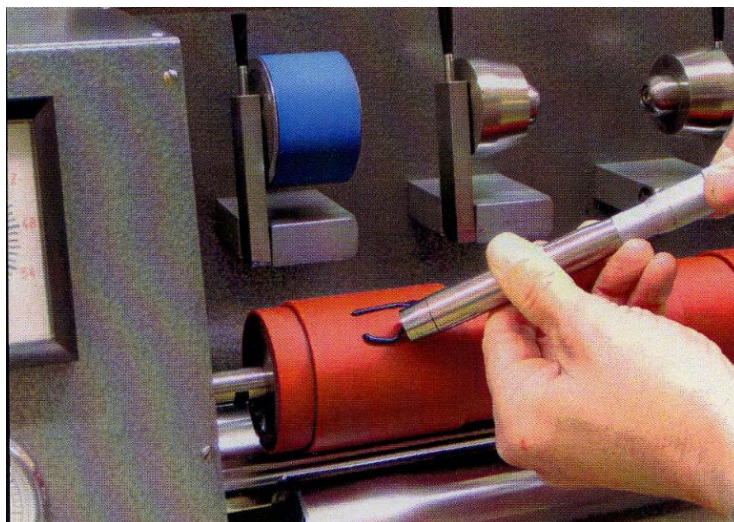


Slika 9. Ovisnost refleksije i valne duljine papira koje su korišteni za otiskivanje termokromnih boja.

3.3 Tehnika tiska

CHAMELEON® i CTI ofsetne termokromne boje otisnute su na višenamjenskom tiskarskom instrumentu prüfbau MZ II. Ovaj višenamjenski instrument ima više funkcija kojima se dobivaju probni offsetni otisci. Uređaj ima 4 jedinice za razribavanje boje te dvije jedinice za otiskivanje čime se može vrlo detaljno imitirati tisak u offsetu. Također uređaj ima i sustav za vlaženje no u svrhu izrade ovog rada sustav za vlaženje se nije koristio. Brzina otiskivanja iznosila je 3 m/s.

Termokromne offsetne boje za razliku od konvencionalnih termokromnih boja imaju manju koezistenciju stoga je potrebna veća količina boje kod razribavanja i nanosa boje.



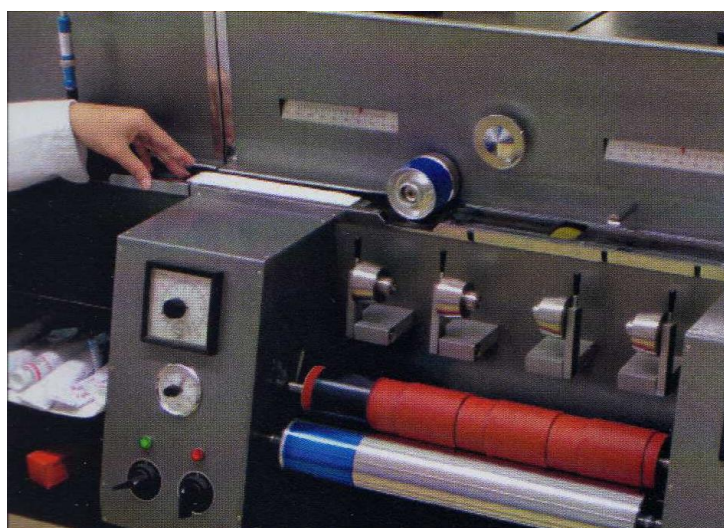
Slika 10. Aplikacija boje pipetom na offsetni cilindar stroja prüfbau MZ II



Slika 11. Montaža tiskovne forme na nosač kako bi se mogla aplicirati boja sa gumenog valjka na tiskovnu formu



Slika 12. Montiranje uzorka papira na nosač tiskovne podloge



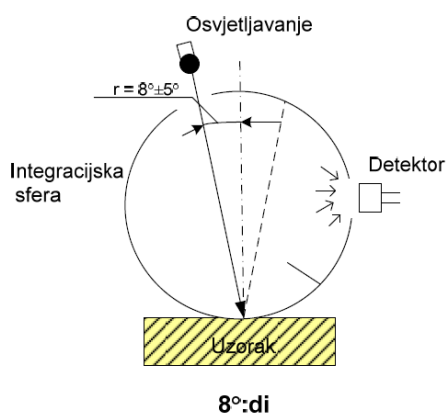
Slika 13. Postavljanje nosača tiskovne podloge i tiskovne forme u položaj za otiskivanje

3.4. Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Za mjerenje spektralne refleksije i dobivanje kolorimetrijskih parametara korišten je spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+ te računalni program SpectraSuite. Uređaj koristi integracijsku sferu ISP-50-8-R-GT. Mjerenja su izvršena u vidljivom području svakih 1 nm, od

400 do 700 nm, u skladu s (8° :di) geometrijom mjerenja. Slika 10. prikazuje shemu sustava geometrijskog mjerenja.

Dobiveni su parametri CIE L^*, a^*, b^* , pod standardnom D50 CIE vrstom svjetlosti uz 2° standardni promatrač. Iz CIE L^*, a^*, b^* , vrijednosti kasnije je izračunata i ukupna razlika u boji *CIEDE2000*.



Slika 14. Sustav koji se koristio u ovom istraživanju



Slika 15. Integracijska sfera Ocean Optics ISP-50-R-GT

Za izvor svjetla koristio se Ocean Optics LS-1 tungsten halogen izvor svjetla koji zrači u valnom području od 360 do 2000 nm.



Slika 16. Izvor svjetlosti Ocean Optics LS-1

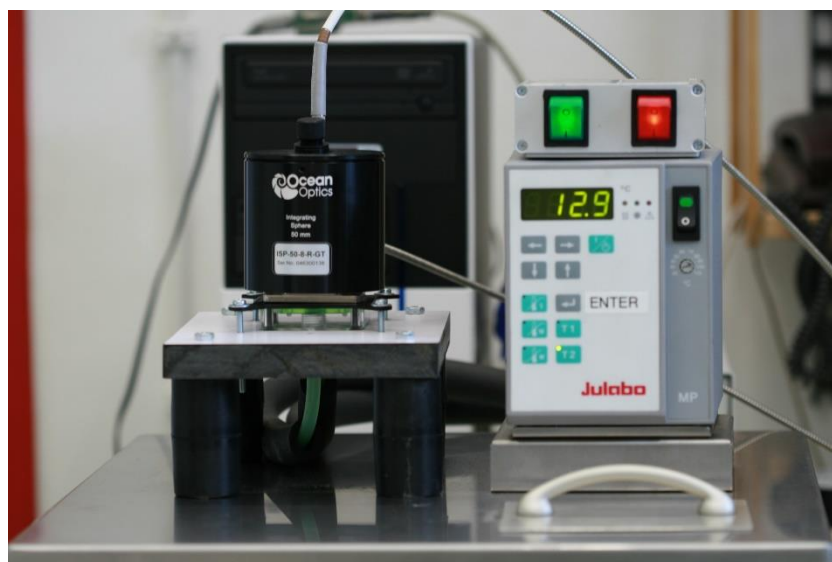
3.5. Sustav zagrijavanja i hlađenja

Sustav za hlađenje/zagrijavanje posebno je dizajniran za ovakvu vrstu eksperimentalnog istraživanja i mjerenja termokromnih boja.

Otisci su zagrijavani/hlađeni na metalnoj pločici (EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija). Osnovni sustav je dizajniran za hlađenje računalnih komponenata, takozvano vodeno hlađenje. Kod ovog termostatičkog cirkulatora koristi se samo osnova sustava za hlađenje. Bitna razlika, a ujedno i njegova prednost te glavna karakteristika je u tome da se sustav može zagrijavati i hladiti po potrebi, te održavati konstantnu temperaturu. Na upravljačkoj jedinici se namješta temperatura pločice te se sustav zagrijava/hladi po potrebi. Dakako kada se pločica dovede na željenu temperaturu, ona se tada može održavati konstantnom, odnosno može se podesiti da se temperatura sustava mijenja u vremenskom intervalu. Otisci se stavljaju na metalnu pločicu koja se zagrijava/hladi, dok kroz sustav cirkulira tekućina. U spremniku sa tekućinom nalazi se grijač i sustav za hlađenje koji dovode tekućinu na željenu temperaturu. Kroz cijev iz spremnika do pločice dovodi se „svjež“ tekućina na određenoj temperaturi, a od pločice do spremnika drugim crijevom se odvodi tekućina koja je prenela svoju toplinu te u spremniku ponovno preuzima toplinu te se tako proces ponavlja u krug.



Slika 17. Termostatički cirkulator EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija



Slika 18. Mjerenje uzorka integracijskom sferom Ocean Optics ISP-50-8-R-GT na termostatskom cirkulatoru EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija

4. REZULTATI I RASPRAVA

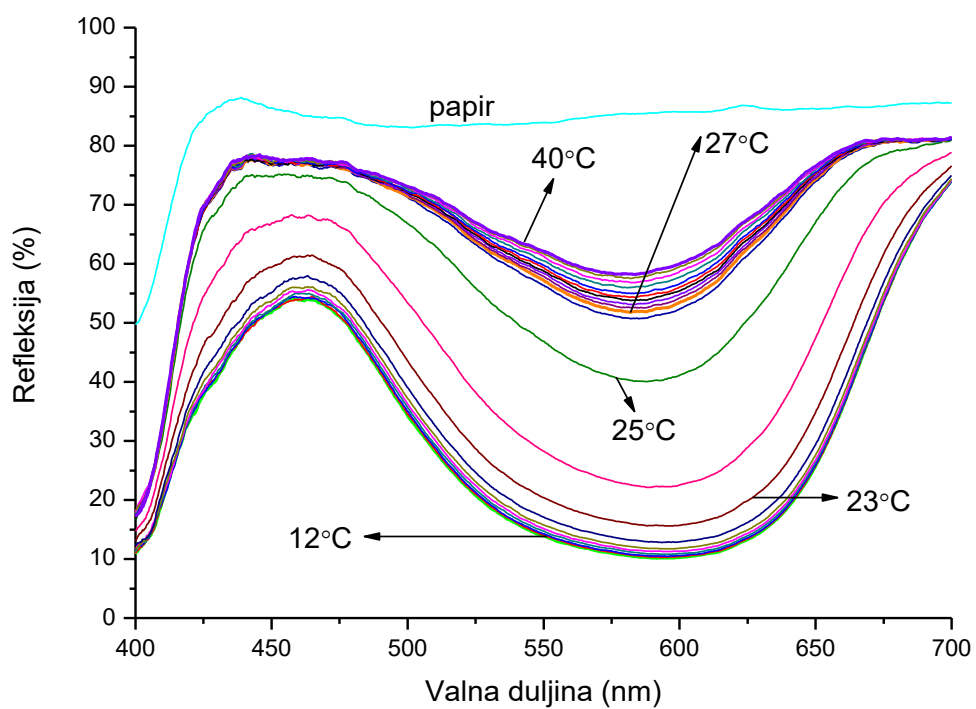
4.1. Rezultati mjerenja spektralnih refleksija termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije

Kako bi se dobio što bolji uvid u to kako se odvija promjena u boji TC uzoraka, izvršena su mjerenja u temperaturnim ciklusima ovisno o T_A svake TC boje. Pomoću krivulja spektralnih refleksija pobliže su prikazane promjene kod pojedinih boja na različitim uzorcima. CHAMELEON® plava boja mijenja se iz obojenog u obezbojeno stanje, dok CTI zelena i CTI burgundy boje prelaze iz jedne boje u drugu pri određenoj T_A .

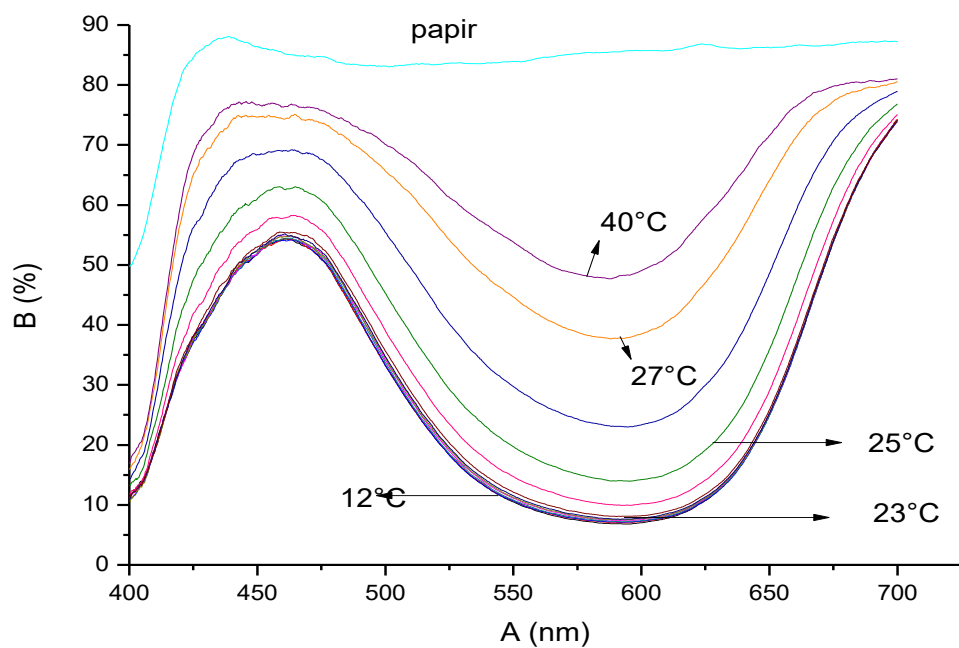
Tablica 3. Ciklusi mjerenja termokromnih boja ovisno o aktivacijskoj temperaturi

Uzorak	Ciklus mjerenja (zagrijavanje i hlađenje)
CHAMELEON® plava boja	12°C-40°C (12-20 po 2°C, 20-32 po 1°C, 32-40 po 2°C)
CTI zelena boja	20°C-70°C (20-40 po 2°C, 40-50 po 1°C, 50-60 po 5°C)
CTI burgundy boja	38°C-74°C (38-58 po 2°C, 58-68 po 1°C, 68-74 po 2°C)

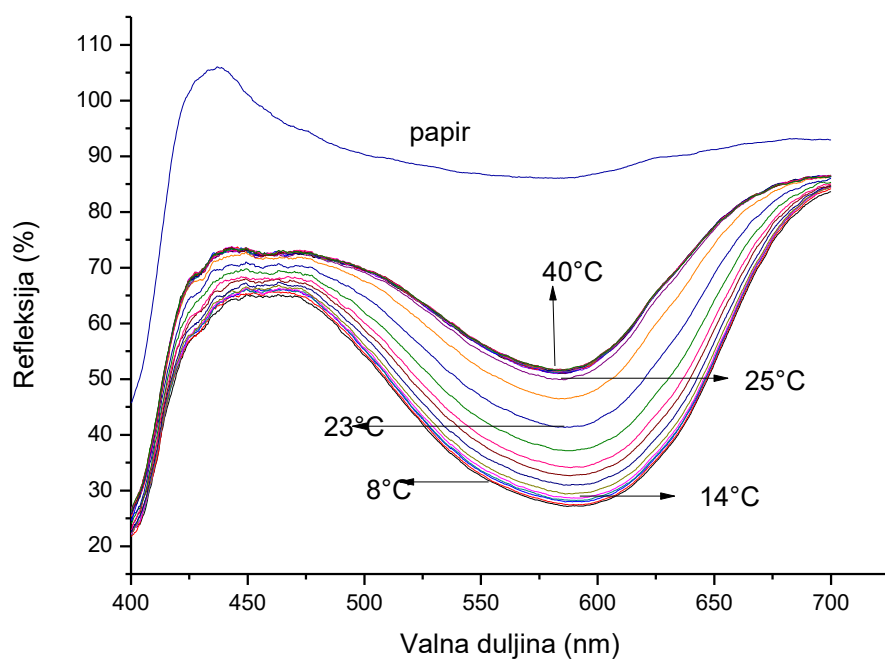
Kako bi se prikazalo kako termokromne boje mijenjaju svoje stanje odnosno boju na različitim temperaturama korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije kao i CIELAB sustav boja.



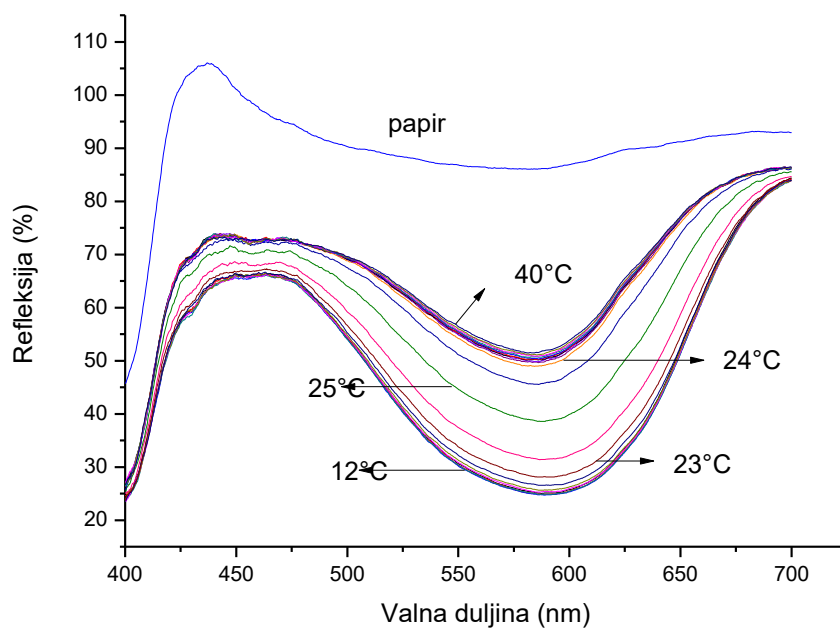
Slika 19. Krivulje spektralne refleksije CHAMELEON® plave boje na premazanom papiru, hlađenje



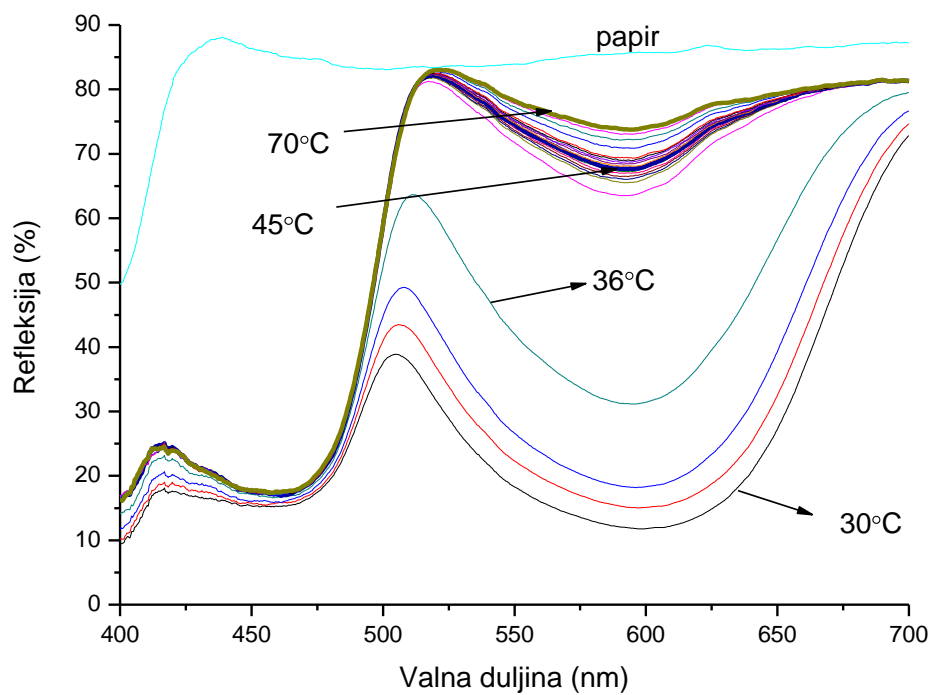
Slika 20. Krivulje spektralne refleksije CHAMELEON® plave boje na premazanom papiru, zagrijavanje



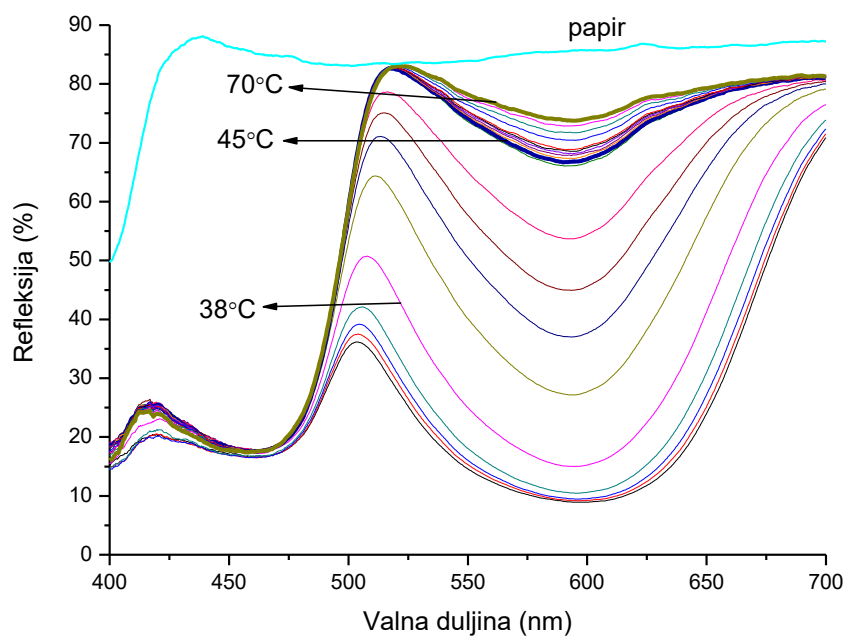
Slika 21. Krivulje spektralne refleksije CHAMELEON® plave boje na nepremazanom papiru, hlađenje



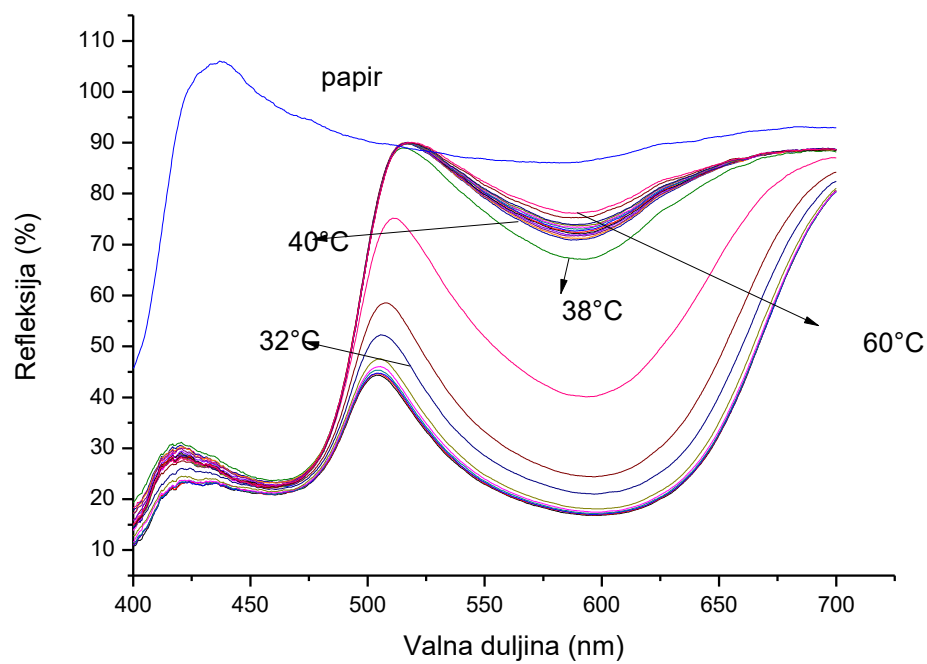
Slika 22. Krivulje spektralne refleksije CHAMELEON® plave boje na nepremazanom papiru, zagrijavanje



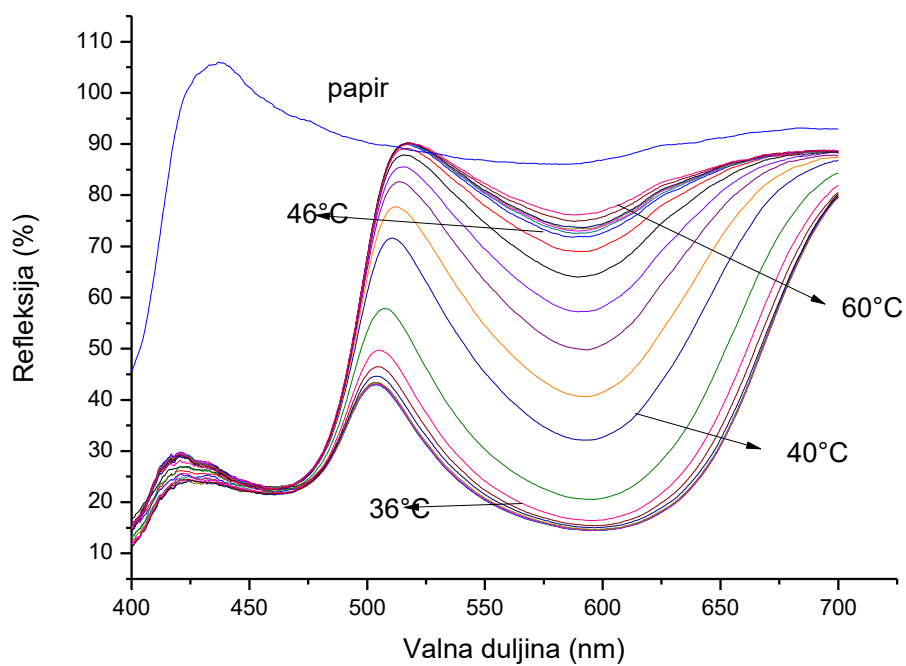
Slika 23. Krivulje spektralne refleksije CTI zelene boje na premazanom papiru, hlađenje



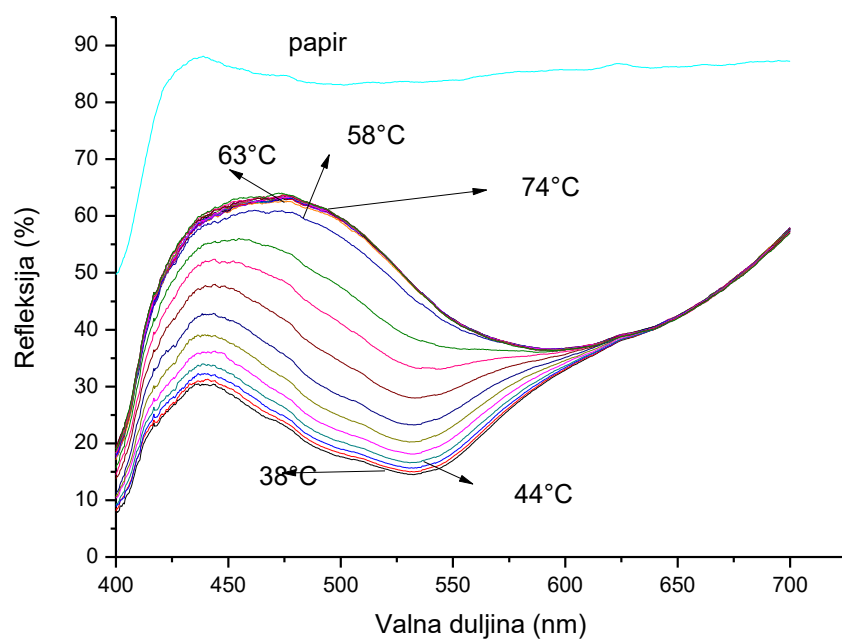
Slika 24. Krivulje spektralne refleksije CTI zelene boje na premazanom papiru, zagrijavanje



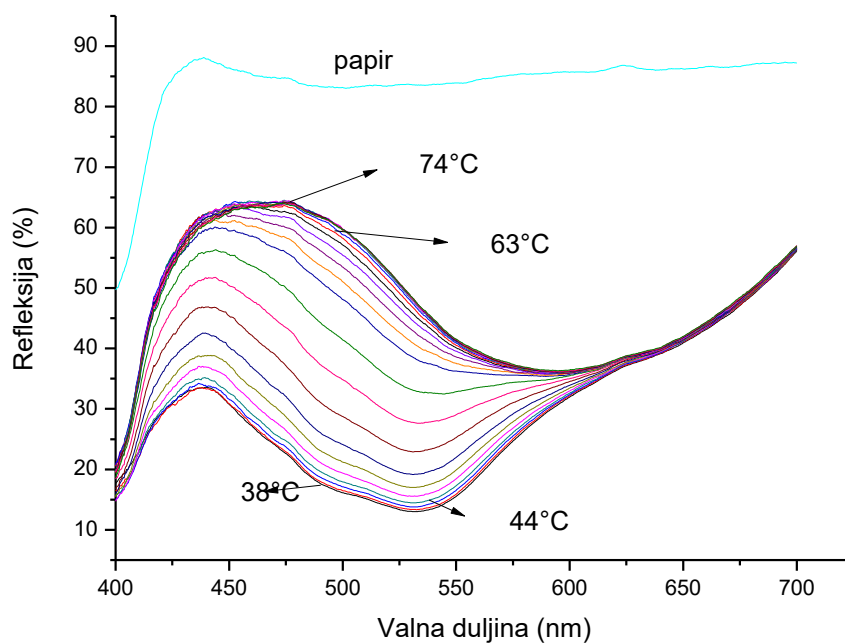
Slika 25. Krivulje spektralne refleksije CTI zelene boje na nepremazanom papiru, hlađenje



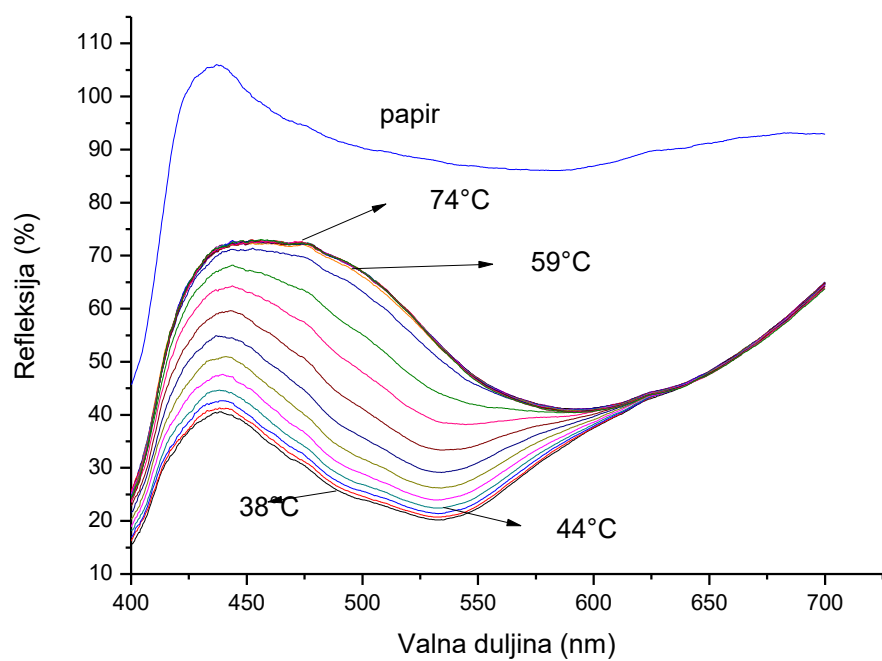
Slika 26. Krivulje spektralne refleksije CTI zelene boje na nepremazanom papiru, zagrijavanje



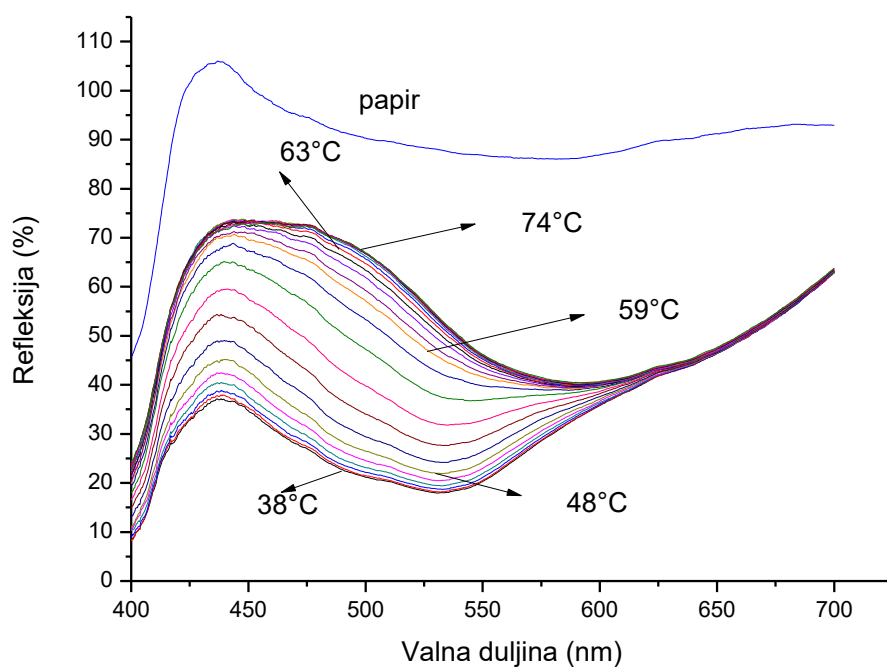
Slika 27. Krivulje spektralne refleksije CTI burgundy boje na premazanom papiru, hlađenje



Slika 28. Krivulje spektralne refleksije CTI burgundy boje na premazanom papiru, zagrijavanje



Slika 29. Krivulje spektralne refleksije CTI burgundy boje na nepremazanom papiru, hlađenje



Slika 30. Krivulje spektralne refleksije CTI burgundy boje na nepremazanom papiru, zagrijavanje

Tijekom procesa zagrijavanje i hlađenje nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene, već su oba procesa kontinuirana.

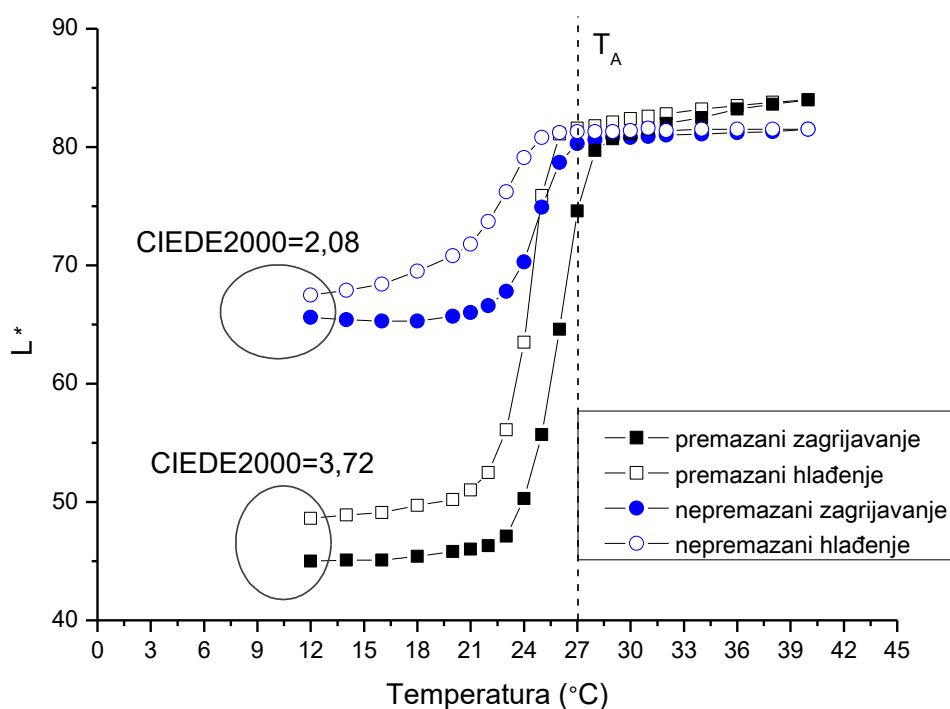
Kao što je vidljivo iz krivulja spektralnih refleksija, CHAMELEON® plavi uzorak izgubio je svoju boju tijekom zagrijavanja i ponovno ju zadobio tijekom hlađenja.

Rezultati pokazuju da obezbojenje tog uzorka nije potpuno niti na najvišoj temperaturi koja je primijenjena u eksperimentu, a koja je daleko iznad temperature aktivacije.

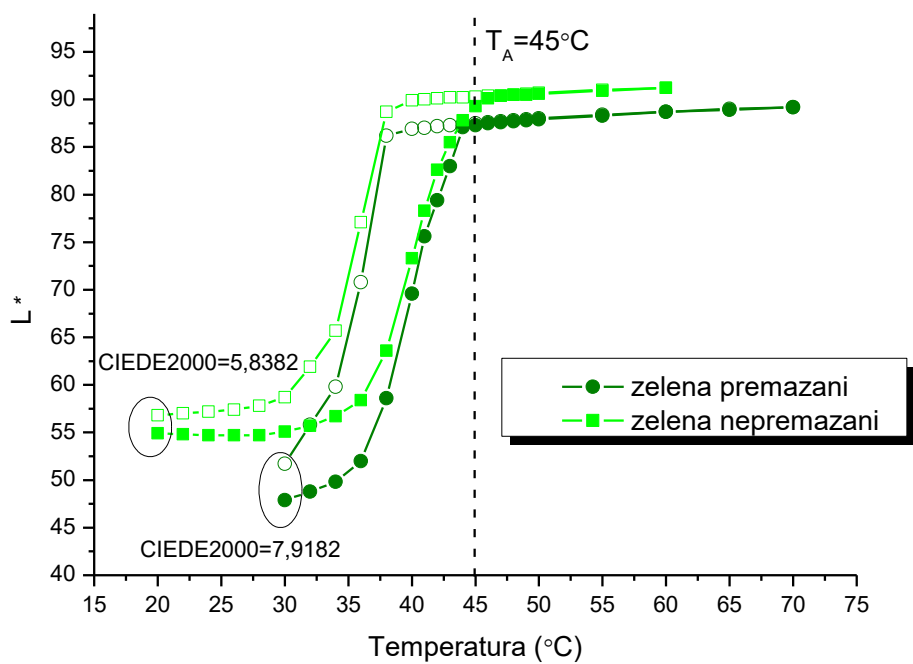
Također, CHAMELEON® plava boja je dostigla veće stanje obezbojenja na premazanom uzorku u odnosu na nepremazani uzorak.

Promatrajući CTI termokromne uzorke možemo uočiti kako je promjena obojenja izraženija na nepremazanim uzorcima u odnosu na premazane uzorke.

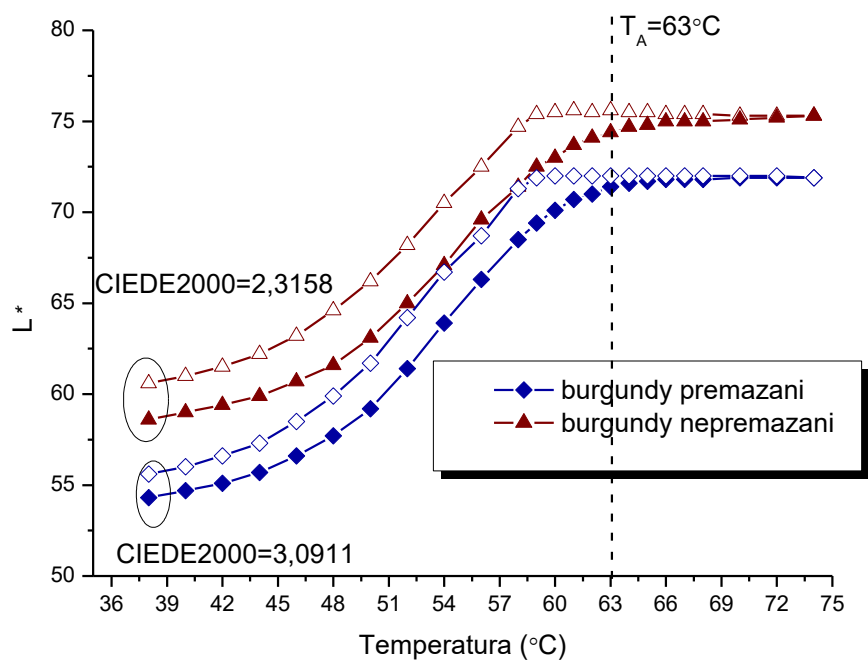
Na slikama 31. do 35. prikazane su histereze termokromnih uzoraka tijekom zagrijavanja i hlađenja. Puni znakovi označavaju zagrijavanje, a otvoreni znakovi hlađenje i tako je na svim slikama.



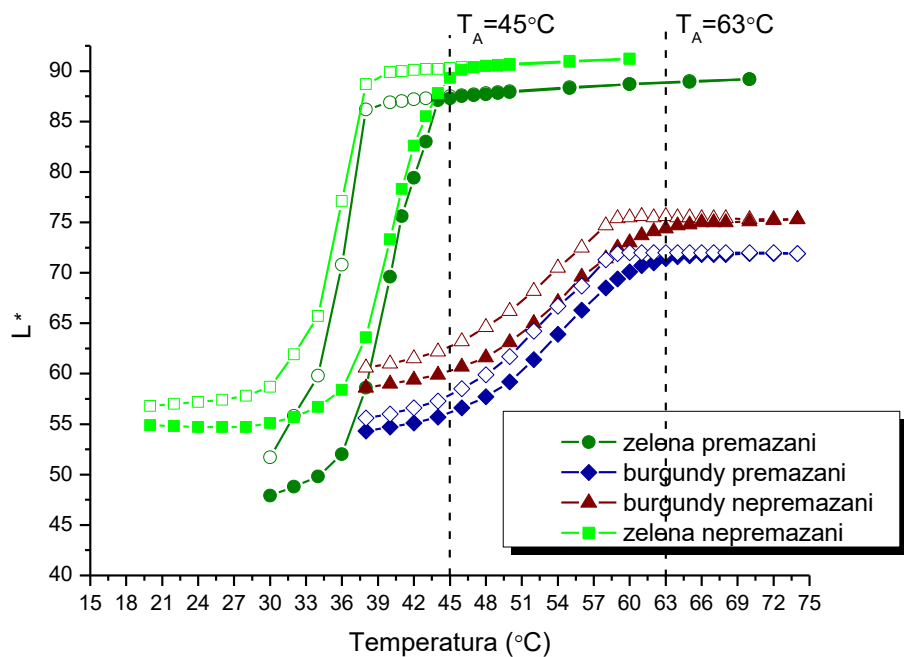
Slika 31. Histereza termokromnog uzorka CHAMELEON® plave



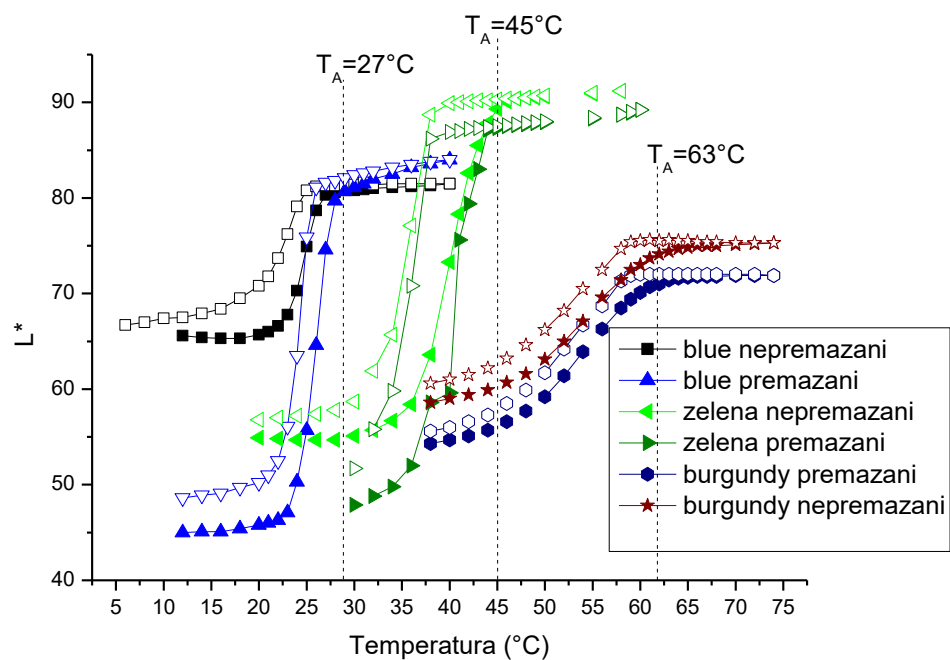
Slika 32. Histereza termokromnog uzorka CTI zelene



Slika 33. Histereza termokromnog uzorka CTI burgundy



Slika 34. Histereze termokromnih uzoraka CTI zelene i CTI burgundy

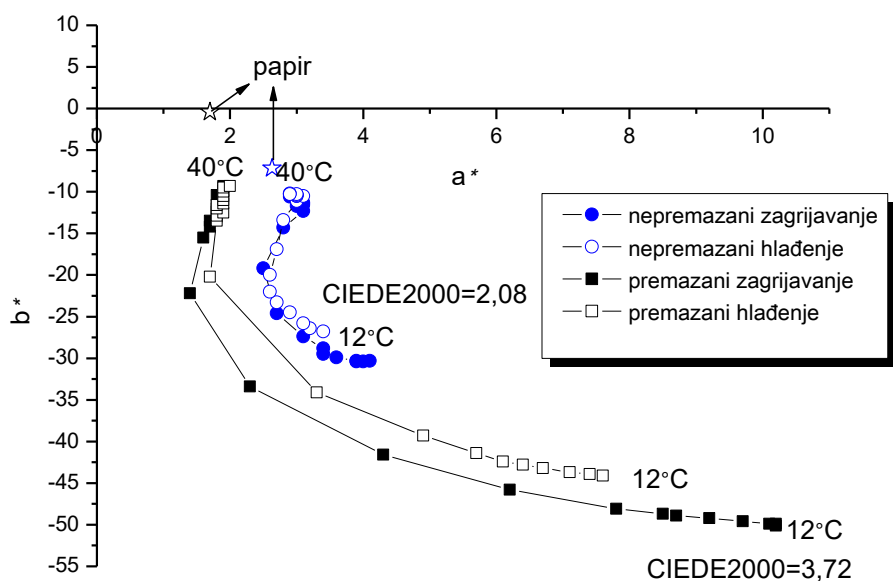


Slika 35. Histereze termokromnih uzoraka CHAMELEON® plave, CTI zelene i CTI burgundy

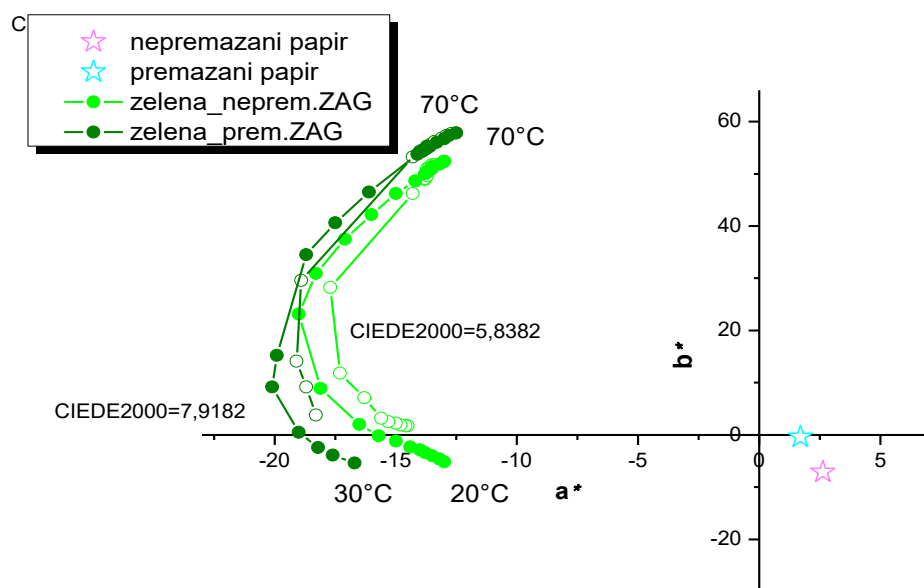
Reverzibilni termokromni proces ovisi o temperaturi koja se može prikazati kao funkcija promjene u svjetlini L^* u ovisnosti o temperaturi. Obrnuti proces dešava se tijekom hlađenja, ali na nešto nižim temperaturama. Cijela $L^*(T)$ krivulja ima oblik petlje. Takvi rezultati pokazuju da boja termokromnog uzorka ne ovisi samo o temperaturi, već i o termalnoj povijesti, tj. dali je određena boja postignuta tijekom zagrijavanja ili tijekom hlađenja uzorka [9, 10].

Kod savršeno reverzibilnog procesa termokromni uzorak se treba vratiti na istu boju nakon cijelog ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Histereza takvog uzorka ima zatvorenu petlju. Stupanj reverzibilnosti termokromnog uzorka može biti ocijenjen na temelju otvora na petlji histereze kod niske temperature.

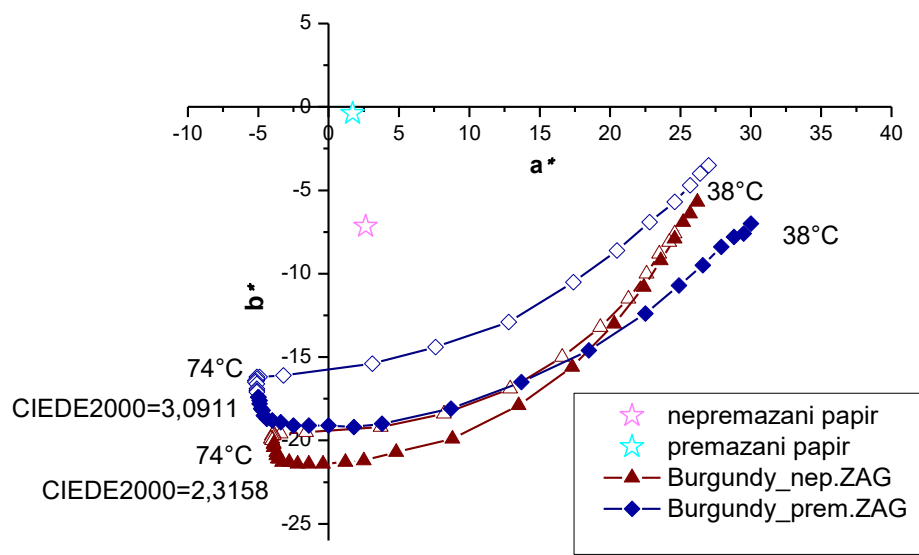
Najmanji otvor na histerezi imaju dva uzorka od šest, CHAMELEON® plavi na nepremazanom papiru i CTI burgundy na premazanom papiru. Međutim, nije moguće odrediti karakteristike takvog uzorka u određenom vremenu samo pomoću temperature. Termokromni sustav ima memoriju, tj. nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije trenutno postignutog stanja. Takav fenomen se naziva histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sistema sa histerezom. Ovdje se radi o histerezi boje koja opisuje boju termokromnog uzorka kao funkciju temperature. Dobiveni uzorci doimaju se različiti tijekom dvije reverzibilne termokromne reakcije. Veća razlika u boji između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju kod dvaju CTI uzorka prisutna je kod CTI burgundy.



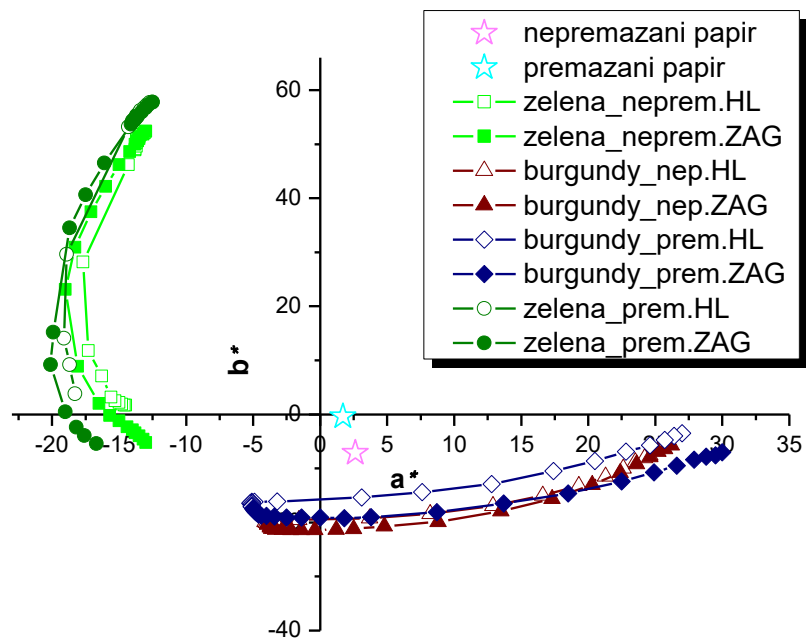
Slika 36. Prikaz promjene CIE a^*, b^* vrijednosti uzorka CHAMELEON® plave boje



Slika 37. Prikaz promjene CIE a^*, b^* vrijednosti uzorka CTI zelene boje



Slika 38. Prikaz promjene CIE a^*, b^* vrijednosti uzorka CTI burgundy boje



Slika 39. Prikaz promjene CIE a^* , b^* vrijednosti uzoraka CTI zelene i burgundy boje

Rezultati pokazuju da obezbojenje CHAMELEON® plavog uzorka nije potpuno niti na najvišim temperaturama te da uzorak zadržava svjetlo plavu nijansu koja se razlikuje od boje papira.

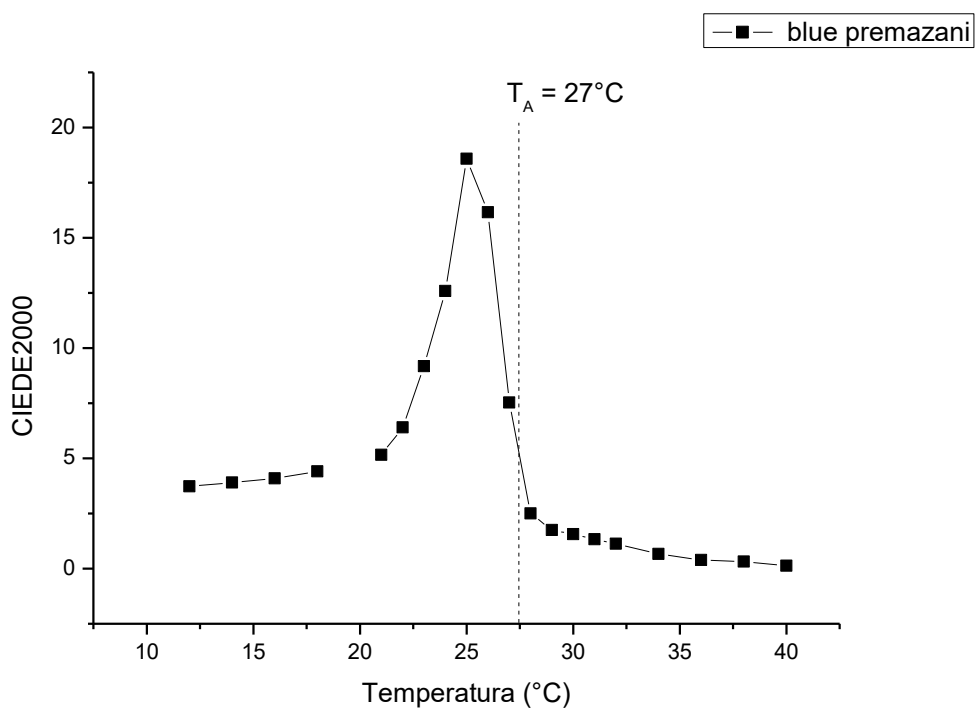
Tablica 4. CIEDE2000 razlika u boji pri najvišoj i najnižoj temperaturi

	Uzorak pri najnižoj temp.			Uzorak pri najvišoj temp.			
Uzorak	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	CIEDE2000
CHAMELEON® plava - premazani	45	10,2	-50,1	84	1,9	-9,3	36,7929
CHAMELEON® plava - nepremazani	65,6	4,1	-30,3	81,5	2,9	-10,3	15,8433
CTI zelena - premazani	47,9	-16,7	-5,4	89,2	-12,5	57,8	44,7529
CTI zelena - nepremazani	54,9	-13	-5,2	91,2	-13	52,4	39,8260
CTI burgundy-premazani	54,3	30	-8	71,9	-5	-17,4	33,9610
CTI burgundy- nepremazani	58,6	26,2	-5,7	75,3	-3,9	-20,2	32,8046

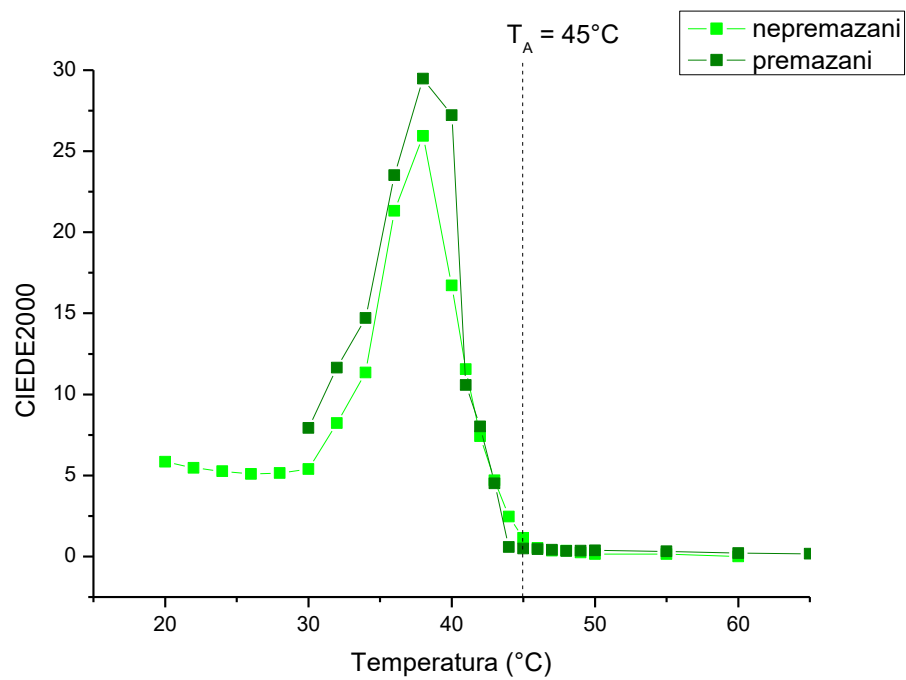
Tablica 5. CIEDE2000 ukupna razlika u boji između premazanog papira i CHAMELEON® plavog uzorka pri najvišoj temperaturi

Uzorak	CIEDE2000
CHAMELEON® plava - premazani	9,3199
CHAMELEON® plava - nepremazani	7,9424

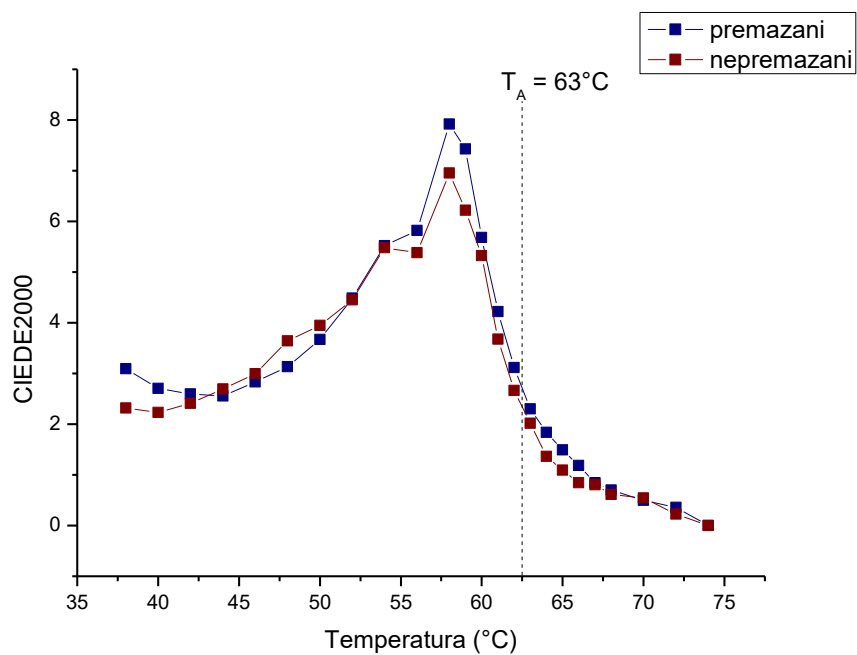
Površina histereze može se prikazati i kao ukupna razlika u boji (CIEDE2000) pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi (Slike 40,41, 42). Položaj, visina i širina vrha funkcije definira oblik histereze.



Slika 40. CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi. CHAMELEON® plava boja



Slika 41. CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi, CTI zelena



Slika 42. CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi, CTI burgundy

Najveća razlika u boji između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju prisutna je kod CTI zelenog premazanog uzorka.

5. ZAKLJUČCI

Uspoređujući više uzoraka odnosno boja može se doći do više zaključaka. Ispitivale su se boje dva različita proizvođača te su se koristile različite tiskovne podloge. Ispitivane termokromne boje razlikovale su se po temperaturama aktivacije, boji i načinu termokromne promjene.

Ispitivane termokromne boje su reverzibilne što znači da prilikom zagrijavanja prelaze u drugo stanje, te se hlađenjem vraćaju u svoje početno obojenje.

Iz histereza se može vidjeti kako sve boje imaju svoju termalnu povijest, no zapravo hlađenjem se ipak niti jedan od uzoraka nije uspio vratiti u svoje početno stanje. Oscilacije kod početnog stanja prije zagrijavanja i stanja nakon zagrijavanja, te hlađenja i ponovnog vraćanja ka početnom stanju su značajne.

Uzorci koji su bili otisnuti na nepremazanim papirima pokazuju kako je promjena stanja boje izraženija nego na uzorcima koji su bili otisnuti na premazanom papiru. Petlje na grafovima (32. do 38.) su zatvorenije, odnosno može se vidjeti kako je boja otisnuta na nepremazanim uzorcima nakon hlađenja bliže svojem početnom stanju nego uzorci koji su koristili premazani papir kao podlogu. Dobiveni uzorci doimaju se različiti tijekom dvije reverzibilne termokromne promjene. Veća razlika u boji između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju kod dvaju CTI uzorka prisutna je kod CTI burgundy. A obezbojenje CHAMELEON® plavog uzorka nije potpuno niti na najvišim temperaturama i uzorak zadržava svjetlo plavu nijansu koja se razlikuje od boje papira.

6. LITERATURA

1. Kulčar R., (2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet
2. Seeboth A., Löttsch D., (2008). Thermochromic phenomena in polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited
3. Periyasamy S., Khanna G., (2009). Thermochromic colors in textiles, Fibre2fashion, <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/9/804/thermochromic-colors-in-textiles9.asp>, (05.05.2010)
4. Ferrara M., Bengisu M., (2014). Materials that Change Color, Springer International Publishing
5. Mascarenhas M., (2007). Smart coatings: current research and applications. Surface Coatings Internat., Vol 90 No 1, 26-3
6. Miodownik M., (2008). The time for thermochromics, Materials today, 2008, 11, (11), 6.
7. CIE Publication x015:2004. Colorimetry, 3rd ed. Vienna:CIE Central Bureau:2004.
- [8] GOLOB V., GOLOB D. Teorija barvne metrike. V Interdisciplinarnost barve. Del 1, V znanosti. Uredila S. Jeler, M. Kumar, Maribor : Društvo kolorista Slovenije, 2001, str. 199-230
9. Kulčar, Rahela; Friškovec, Mojca; Klanjšek Gunde, Marta; Knešaurek, Nina; Lozo, Branka, (2009). Some experimental properties on reversibility of leucodye thermochromic inks, Conference Proceedings, 48-53, 9th Seminar in Graphic Arts Pardubice,
10. Kulčar, Rahela; Friškovec, Mojca; Knešaurek, Nina; Sušin, Barbara; Klanjšek Gunde, Marta, (2009). Colour changes of UV-curable thermochromic inks, Proceedings of the 36th International Research Conference of iarigai, Vol.XXXVI ,429-434, Stockholm, Sweden